

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-007603

(43)Date of publication of application : 10.01.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/70

H01M 4/32

H01M 4/64

(21)Application number : 07-155912

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1995

(72)Inventor : KAWANO HIROSHI
HAYASHI TAKAYUKI
MATSUMOTO ISAO

(54) UNSINTERED TYPE NICKEL ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance adhesiveness between a metal plate and an electrode active material layer by forming a layer of very fine irregularities of predetermined metal in a surface of a metal plate or metal foil in which its apparent thickness is not less than the predetermined times as large as the thickness before worked by applying corrugation work thereto.

CONSTITUTION: A strip nickel plate which is strip-form and has a thickness of 60 μ m or the like is worked, thereby forming a corrugated strip nickel plate having an apparent thickness of 180 μ m or above which is three times as large as the thickness before worked. A layer of very fine irregularities of nickel, cobalt or its mix is formed in a surface of the nickel plate of the corrugated strip nickel plate or nickel foil to adopt it as an unsintered nickel electrode. Further, adhesiveness between it and an electrode active material made to adhere to the surface is enhanced, and the active material is hardly separated even during long-term charging and discharging operation, so that it makes an electrode suitable for a battery in which a long life can be achieved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.06.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-7603

(43)公開日 平成9年(1997)1月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/70		H 0 1 M	4/70 Z
	4/32			4/32
	4/64			4/64 A

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-155912

(22)出願日 平成7年(1995)6月22日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 川野 博志

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 林 隆之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 松本 功

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

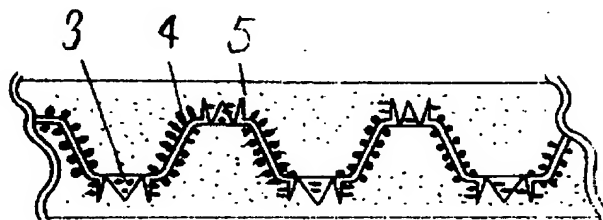
(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54)【発明の名称】 非焼結式ニッケル極とその製造法

(57)【要約】

【目的】 電極支持体からの活物質のはく離を抑えて長寿命の電池を提供する。

【構成】 電極支持体の両面に活物質を塗着して得られる非焼結式ニッケル極であって、前記電極支持体の断面が波型に加工されているとともにその表面にニッケル、コバルトあるいは両者の混合物からなる微細凹凸層が形成されているものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】電極支持体の両面に電池用活物質を塗着して得られる非焼結式ニッケル極であって、前記電極支持体が金属板又は金属箔を波型に加工され、加工後の見掛けの厚みが加工前の金属板又は金属箔の厚みに比べ3倍以上であって、前記金属板又は金属箔の表面にニッケル、コバルトあるいはこれらの混合物からなる微細凹凸層が形成されている非焼結式ニッケル極。

【請求項2】金属板又は金属箔は金属多孔体である請求項1記載の非焼結式ニッケル極。

【請求項3】波型に加工された金属板又は金属箔の山側又は谷側の一方、あるいは両方が板または箔の内側から外側に開孔され、かつ開孔の周囲に立体部を設けた請求項1記載の非焼結式ニッケル極。

【請求項4】波型に加工された金属板又は金属箔の山側又は谷側の一方、あるいは板または箔の外側から内側に開孔され、かつ開孔の周囲に立体部を設けた請求項1記載の非焼結式ニッケル極。

【請求項5】電極支持体の両面に電池用活物質を塗着して得られる非焼結式ニッケル極の製造法において、前記電極支持体が金属板又は金属箔を波型に加工し、加工後の見掛けの厚みが加工前の金属板又は金属箔の厚みに比べ3倍以上とし、ついでニッケル、コバルトあるいはこれらの混合物からなる微細凹凸層を形成した非焼結式ニッケル極の製造法。

【請求項6】ニッケル、コバルトあるいはこれらの混合物を噴霧し、還元雰囲気中で焼結することにより微細凹凸層を形成させた請求項5記載の非焼結式ニッケル極の製造法。

【請求項7】ニッケル、コバルトが粉末状もしくは短繊維状あるいは両者が混在している状態である請求項6記載の非焼結式ニッケル極の製造法。

【請求項8】ニッケル、コバルトあるいはこれらの混合物からなる微細凹凸層を電気メッキにより形成させた請求項5記載の非焼結式ニッケル極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ蓄電池に使用される非焼結式ニッケル正極に関するもので、電極支持体と電池活物質を強固に結合させて高率放電特性やサイクル寿命特性等を向上させるものである。

【0002】

【従来の技術】アルカリ蓄電池用の代表的な正極には酸化ニッケル極がある。この電極は焼結式電極と非焼結式電極に大別される。前者はニッケル粉末を焼結して得られる焼結基板に硝酸ニッケル水溶液などを用いて、微孔性の焼結基板内へ浸漬法により添加し、乾燥後、苛性アルカリ水溶液中に浸漬することにより水酸化ニッケルに転化して極板を得る。この方法は工程が複雑になり、活物質である水酸化ニッケルの充填密度が後に述べる非焼

結式電極に比べて小さくなる欠点を有している。しかし、電極の高率放電特性、サイクル寿命などが優れている特徴があり、用途に応じて広く実用化されている。一方、非焼結式電極としては発泡状ニッケル多孔体内へ活物質粉末である水酸化ニッケルを直接充填する方法が実用化されてきた。この方法によると、電極の製法が簡略化でき、高多孔度の発泡状ニッケル多孔体が可能であるため、高密度充填ができ、高容量の電池を構成できる特徴がある。しかし、発泡状ニッケル多孔体は電気メッキにより作製されており、コストが高くなる欠点がある。したがって、電極支持体として発泡状ニッケル多孔体に代わり、安価なパンチングメタル、エキスパンドメタルなどを使用する非焼結式電極の開発がなされている。これらの電極支持体は、発泡状ニッケル多孔体のように三次元的な構造を有していないため、電極として使用した場合、活物質の保持力が乏しく、電極作製中、充放電を繰り返した場合など活物質の脱落が生じやすい。さらに、電極の厚さ方向に対する電子導電性が乏しく、電極特性の低下が大きくなっていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】パンチングメタル、エキスパンドメタルなどを電極支持体として使用する電極製法は、活物質粉末を高分子結着剤の溶液と導電性粉末とでペースト状として、上記電極支持体に塗着、乾燥することにより、容易に電極を作製できる長所を有している。しかし、電極支持体と活物質層との密着性が弱く、電池用電極として用いた場合、電極支持体と活物質層とはく離しやすい。この結果、電極支持体が集電体を兼ねている場合、電極の電気抵抗が大きくなり、放電電圧、放電容量の低下の原因となる。この問題を解決するために活物質層内に多量の結着剤を添加すれば、はく離現象は抑制されるが、活物質の反応性が低下、放電特性などに悪影響を与える。

【0004】また、電極支持体と活物質層の密着性を強固にするため、接着剤の役割をする熱可塑性高分子樹脂の層を電極支持体表面に形成させ、その上層部へ活物質を形成させた後で、加熱により、電極支持体と活物質層の密着性が改善できる。しかし、電極支持体と活物質層に絶縁層が形成されることになり、電極の集電性が低下し電極の反応性が阻害される。

【0005】これらの欠点を補うため、金属板を開孔する時に、故意にバリを形成させる方法、あるいは金属板を波状に加工し、バリを形成させることにより三次元化する方法が提案されてきた。この方法により、厚みの方向に対する電子導電性の改善は可能になったが電極支持体の表面は平滑面であるため電極活物質層と電極支持体とはく離現象の改善は困難であった。

【0006】本発明はこのような課題を解決するものであり、電極支持体からの活物質のはく離を防止し長寿命の電池を得るものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は非焼結式ニッケル極を構成する電極支持体が金属板又は金属箔を波型に加工し加工後の見掛けの厚みが加工前の金属板又は金属箔の厚みに比べ3倍以上としたものであって、その表面にニッケル、コバルトあるいはこれらの混合物からなる微細凹凸層を形成させたものである。

【0008】

【作用】本発明の電極支持体で非焼結式ニッケル極を構成すると電極支持体が波型に加工されていることと表面に微細な凹凸層が形成されていることにより支持体と電極活物質層との密着性が向上する。この結果、長期間の充放電時でも活物質のはく離が起りにくく、電池の長寿命化が可能になる。

【0009】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照にしながら説明する。

【0010】带状で厚み60 μ mの带状ニッケル板を用いて、図1に示すような形状を有する波形金属板を作製し、波の山部から谷部までの見掛けの厚みを150 μ m、180 μ m、300 μ m、600 μ mとしてこれらの各金属板をニッケル板a、b、c、dとした。

【0011】また、前記ニッケル板にあらかじめ直径

1.5mmで中心間ピッチが3mmの穴明けしたパンチングメタルを用いて、前記ニッケル板bと同じ厚みになるように波型加工したニッケル板b-1も作製した。さらに、ニッケル板a～dの波形の山部、谷部を平坦化し、その平坦部に十字に切り目を入れこの切れ目を板の内側から外側へ立体化させたものをそれぞれニッケル多孔体a-2～d-2とした。また逆に前記切れ目を板の外側から内側へ立体化させたものをそれぞれニッケル板a-3～d-3とし、ニッケル多孔体a-2、a-3の各断面図を図2(A)、(B)に示す。

【0012】これらのニッケル板とニッケル多孔体の表面にニッケル粉末とポリビニールアルコールの水溶液を混合、噴霧した後乾燥し、ニッケル粉末を固定した。

【0013】について、水素が50%含まれる窒素気流中で800℃まで昇温し、ニッケル粉末とニッケル板とを焼結により強固に固定させた。また、ニッケル粉末だけでなく、コバルト粉末あるいはニッケルとコバルトを等量混合した粉末においても同様にして作製した。以上のニッケル板あるいはニッケル多孔体の作製条件を(表1)に示す。

【0014】

【表1】

記号	加工後の見掛け 厚み(μ m)	折り曲げ 方向	微細凹凸層 の形成有無	微細凹凸層 の材質
a	150	—	無	—
b	180	—	—	—
c	300	—	—	—
d	600	—	—	—
a'	150	—	有	ニッケル
b'	180	—	—	—
c'	300	—	—	—
d'	600	—	—	—
b-1	180	—	—	—
a-2	150	外側	—	—
b-2	180	—	—	—
c-2	300	—	—	—
d-2	600	—	—	—
a-3	150	内側	—	—
b-3	180	—	—	—
c-3	300	—	—	—
d-3	600	—	—	—

【0015】これらを電極支持体として用い電極を以下のようにして作製した。水酸化ニッケル粉末100gに対して、黒鉛粉末5g、コバルト粉末10g、カルボキシメチルセルロース(CMC)の3wt%水溶液を55g、スチレンブタジエンラバー(SBR)の48wt

%分散液を5gの割合で練合し、ペースト状にした。このペーストを(表1)に示す電極支持体の両面に塗着し、ステンレス製のスリットを通過させ一定厚さに調整後、乾燥・加圧プレスを行い、所定の大きさに裁断してニッケル正極とした。

【0016】ここで、ニッケル多孔体d-2を用いた正極の断面図を図3に示す。これらのニッケル正極と公知のカドミウム負極及びポリアミド樹脂からなる不織布と組合せ公称容量800mAhの単3型電池を構成した。なお、電解液には水酸化リチウムを30g/l溶解させた水酸化カリウムの30wt%水溶液を1セル当たり1.8ml使用し、(表1)に示す電極支持体a~d、a'~d'、b-1、a-2~d-2、a-3~d-3より得られたニッケル正極を用いた電池をそれぞれ電池A~D、A'~D'、B-1、A-2~D-2、A-3~D-3とした。

【0017】以上のような条件で構成した電池を0.1Cで15時間充電し、1時間の休止後0.2Cで電池電圧が1.0Vに達するまで放電し、この条件で3サイクル繰り返した。ついで、充電条件を同様にして、4サイクル目の放電を0.5C、5サイクル目の放電を1Cにして、放電特性の比較を行った。また、6サイクル目以降は充電を0.3Cで4時間、放電を0.5Cで電池電圧が1Vまで行うサイクル寿命試験を行った。これらの試験結果を(表2)に示す。

【0018】

【表2】

電池	正極の 理論容量 (mAh)	3サイクルの 利用率 (%)	3サイクルと 5サイクルの 容量比率(%)	100サイクルの 放電容量 (mAh)	200サイクルの 放電容量 (mAh)
A	895	80.5	68.1	493	120
B	905	93.0	82.2	587	228
C	920	94.2	86.1	651	315
D	922	95.1	88.0	742	431
A'	898	81.2	69.3	678	597
B'	908	93.5	83.6	808	783
C'	915	94.7	87.2	841	822
D'	919	95.7	89.9	858	840
B-1	935	94.0	86.8	848	821
A-2	902	81.7	73.1	707	602
B-2	908	94.0	84.5	825	800
C-2	921	95.2	88.2	848	827
D-2	938	96.3	91.4	868	850
A-3	900	82.2	73.8	703	589
B-3	904	94.1	84.1	820	792
C-3	912	95.7	88.0	845	820
D-3	927	96.2	91.0	861	847

【0019】これらの試験結果より、つぎのようなことが言える。まず、単にニッケル板を波型に加工し、電極支持体として使用したA~Dの電池において、見掛けの厚みが厚いものほどニッケル極の利用率、高率放電特性、サイクル寿命は向上した。しかし、最も長寿命である電池Dでも200サイクルで放電容量が50%以下まで低下した。したがって、単に波型加工しただけでは長寿命の電極を得ることが困難である。

【0020】つぎに、ニッケル粉末を板表面に焼結により固定したa'~d'の電極支持体により得られた正極で構成したA'~D'の電池特性の比較ではA'以外は初期の活物質利用率は90%以上を示し、200サイクルの充放電を繰り返しても放電容量の低下も少なく、良好な特性を示した。この結果より、ニッケル板表面に微細凹凸層を形成させた電極支持体を使用したB'~D'の電池は微細凹凸層を形成させていない電極支持体を使

用したB~Dの電池に比較して長寿命の電池が得られることが言える。B'~D'の電池は水酸化ニッケルを主体とする電極活物質層と電極支持体との密着性が向上したことが大きな原因であり、本発明の効果が認められる。一方、AとA'の電池は電極活物質の利用率、高率放電特性の低下が大きくなった。このことより、加工後の見掛けの厚みが薄いため電極を構成した時の厚み方向に対する電子電導性が乏しくなったことによると考えられる。したがって、加工後の見掛け厚みは3倍以上にすることが好ましい。

【0021】また、パンチングメタルを電極支持体とした電池B-1、金属板に切れ目を入れこの切れ目を板の内側から外側あるいは外側から内側に向けて立体化させた電池B-3~D-3では良好な電池特性を示した。

【0022】しかし、a-2、a-3を電極支持体としたA-2、A-3の電池はA'の電池と同様な電池特性

を示した。これは、加工後の見掛け厚みが薄いことに起因する悪影響が現れたものと考えられる。また実施例では微細凹凸層を形成するためニッケル粉末を用いた場合の電池特性を示したが、ニッケルの代わりにコバルト粉末あるいは両者の混合物から形成された場合でも同様な特性が得られ、本発明の効果は認められた。なお、コバルト粉末を使用した場合は充放電による放電容量低下が少なくなった。このことからコバルト粉末は高価であるが本発明の効果が大きくなることがわかった。この理由はコバルトの一部が充放電により溶解・析出し、導電性のネットワークを形成したことに起因すると考えられる。

【0023】さらに、粉末状のニッケル、コバルトだけでなく短い繊維状のニッケル、コバルトを使用した場合でも本発明の効果は認められ、微細な凹凸層が形成できる材料であればよい。これまでの実施例においては金属板としてニッケル板の場合を示したが、さらに安価な鉄板にニッケルメッキを施した金属板においても本発明の効果が認められ、表面が耐アルカリ性であればよいこともわかった。

【0024】

【発明の効果】以上のように、本発明は金属板又は金属

箔を波型に加工し、加工前の板厚に比べ見掛けの厚みが3倍以上にするとともに表面にニッケル、コバルトあるいはこれらの混合物からなる微細な凹凸層を形成した電極支持体を非焼結式ニッケル極として用いることで長寿命の電池を構成することができ、さらに従来用いられている焼結式基板、発泡状ニッケル基板などに比べ安価に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】波形金属板の断面図

【図2】(A) 切れ目を金属板の内側から外側へ立体化させた本発明の金属多孔体の断面図

(B) 切れ目を金属板の外側から内側へ立体化させた本発明の金属多孔体の断面図

【図3】本発明の正極の断面図

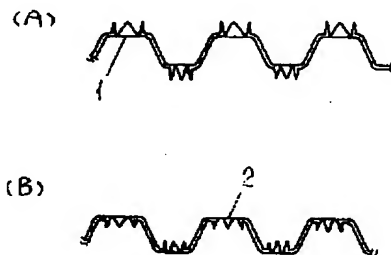
【符号の説明】

- 1 周囲を板の内側から外側へ立体化させた開孔部分
- 2 周囲を板の外側から内側へ立体化させた開孔部分
- 3 周囲を板の内側から外側へ立体化させた開孔部分を備えた金属多孔体
- 4 微細凹凸層
- 5 活物質層

【図1】



【図2】



【図3】

